

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representation of
The original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-349313

(43)Date of publication of application : 22.12.1994

(51)Int.Cl. H01B 1/16
C03C 8/18
H01G 4/12
H05K 1/09

(21)Application number : 05-160446

(71)Applicant : MURATA MFG CO LTD

(22)Date of filing : 03.06.1993

(72)Inventor : OTANI AKIRA
HAMADA KUNIHICO
KANO HARUHIKO
MUSHIMOTO SHUJI

(54) CONDUCTIVE PASTE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a conductive paste which has a large resistance to a plating solution, and can form an outer electrode with a high reliability, by mixing a conductive powder, a specific composition of boron-silicate zinc glass frit, and an organic vehicle, to the conductive paste.

CONSTITUTION: This conductive paste includes a conductive powder, a glass frit, and an organic vehicle. That is, in this conductive paste, a boron-silicate zinc glass frit including ZnO: 3 to 13wt.%, SiO₂: 35 to 55wt.%, B₂O₃: 15 to 30wt.%, an oxide of an alkaline earth metal: 5 to 15wt.%, and an oxide of an alkaline metal: 5 to 10wt.%, is used as a glass frit. Since such a glass frit is used, this conductive paste can prevent the deterioration of performance of the outer electrode and the ceramic electron parts to form the outer electrode, by preventing the dissolution of the outer electrode to the plating solution in a plating process.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 15.05.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-349313

(43)公開日 平成6年(1994)12月22日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 B 1/16		A 7244-5G		
C 0 3 C 8/18				
H 0 1 G 4/12	3 6 1			
H 0 5 K 1/09		Z 6921-4E		

審査請求 未請求 請求項の数2 F D (全 6 頁)

(21)出願番号	特願平5-160446	(71)出願人	000006231 株式会社村田製作所 京都府長岡京市天神二丁目26番10号
(22)出願日	平成5年(1993)6月3日	(72)発明者	大谷 明 京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式 会社村田製作所内
		(72)発明者	浜田 邦彦 京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式 会社村田製作所内
		(72)発明者	狩野 東彦 京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式 会社村田製作所内
		(74)代理人	弁理士 西澤 均
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 導電性ペースト

(57)【要約】

【目的】 メッキ液に対する耐性が大きく、特性の劣化を防止することが可能で、信頼性の高い外部電極を形成することが可能な導電性ペーストを提供する。

【構成】 導電粉末と、ガラスフリットと、有機ビヒクルとを含有してなる導電性ペーストにおいて、ガラスフリットとして、

ZnO : 3～13重量%

SiO₂ : 35～55重量%

B₂O₃ : 15～30重量%

アルカリ土類金属の酸化物 : 5～15重量%

アルカリ金属の酸化物 : 5～10重量%

を含有するホウケイ酸亜鉛系ガラスフリットを用いる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 導電粉末と、ガラスフリットと、有機ビヒクルとを含有してなるセラミック電子部品の外部電極形成用の導電性ペーストであって、ガラスフリットとして、

ZnO	:	3～13重量%
SiO ₂	:	35～55重量%
B ₂ O ₃	:	15～30重量%
アルカリ土類金属の酸化物	:	5～15重量%
アルカリ金属の酸化物	:	5～10重量%

を含有するハウケイ酸亜鉛系ガラスフリットを用いたことを特徴とする導電性ペースト。

【請求項2】 導電粉末と、ガラスフリットと、有機ビヒクルとを含有してなるセラミック電子部品の外部電極形成用の導電性ペーストであって、ガラスフリットとして、請求項1記載の導電性ペーストにおいて用いたハウケイ酸亜鉛系ガラスフリット20～80重量%と、ハウケイ酸鉛系ガラスフリットを20～80重量%とを配合してなる混合ガラスフリットを用いたことを特徴とする導電性ペースト。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本願発明は、導電性ペーストに関し、詳しくは、積層セラミックコンデンサなどのセラミック電子部品の外部電極を形成するために用いられる導電性ペーストに関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】積層セラミックコンデンサなどのセラミック電子部品には、導電性ペーストを塗布焼付けすることにより外部電極（端子電極）を形成し、その上に半田濡れ性などの特性を向上させるために、NiメッキとSnメッキ、あるいはNiメッキと半田メッキなどの種々のメッキ処理を施すようにしたもの（メッキ品）がある。

【0003】このようなセラミック電子部品（メッキ品）の外部電極を形成するために用いられる導電性ペーストとしては、通常、導電粉末（金属成分）に、ガラスフリットや有機ビヒクルなどを配合してなる導電性ペーストが使用されている。

【0004】そして、このような導電性ペーストにおいて、ガラスフリットは、外部電極とセラミック電子部品素体（例えば積層セラミックコンデンサ素子などのセラミック素体）との接合のために使用される。

【0005】しかし、外部電極を形成した後、半田濡れ性などの特性を向上させるために外部電極に電解メッキを施す場合、従来のガラスフリットを用いて形成した外部電極では、構成成分の一部であるガラスフリットがメッキ液に溶解し、外部電極とセラミック電子部品素体との間の接合力が低下するという問題点がある。

【0006】そして、極端な場合には、ガラスフリット

が溶出した部分からメッキ液がセラミックの内部に侵入し、セラミック電子部品（例えば積層セラミックコンデンサ）のQ特性の劣化や熱衝撃試験後の静電容量の低下を発生させるという問題点がある。

【0007】本願発明は、上記問題点を解決するものであり、メッキ液に対する耐性が大きく、特性の劣化を防止することが可能で、信頼性の高い外部電極を形成することが可能な導電性ペーストに関する。

【0008】

10 【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、本願第1の発明の導電性ペーストは、導電粉末と、ガラスフリットと、有機ビヒクルとを含有してなるセラミック電子部品の外部電極形成用の導電性ペーストであって、ガラスフリットとして、

ZnO	:	3～13重量%
SiO ₂	:	35～55重量%
B ₂ O ₃	:	15～30重量%
アルカリ土類金属の酸化物	:	5～15重量%
アルカリ金属の酸化物	:	5～10重量%

20 を含有するハウケイ酸亜鉛系ガラスフリットを用いたことを特徴とする。

【0009】また、本願第2の発明の導電性ペーストは、導電粉末と、ガラスフリットと、有機ビヒクルとを含有してなるセラミック電子部品の外部電極形成用の導電性ペーストであって、ガラスフリットとして、請求項1記載の導電性ペーストにおいて用いたハウケイ酸亜鉛系ガラスフリット20～80重量%と、ハウケイ酸鉛系ガラスフリットを20～80重量%とを配合してなる混合ガラスフリットを用いたことを特徴とする。

30 【0010】なお、本願第1の発明の導電性ペーストにおいて、ハウケイ酸亜鉛系ガラスフリットの構成成分（ZnO、SiO₂、B₂O₃、アルカリ土類金属の酸化物、アルカリ金属の酸化物）の割合を限定したのは以下の理由による。

【0011】[ZnO] ZnOの含有量を3～13重量%に限定したのは、ZnOの含有量が3重量%未満になるとガラスフリットの軟化温度が高くなるとともに、セラミック電子部品素体（セラミック素体）との相性が悪くなり、また、13重量%を越えると、セラミック電子部品素体とガラスフリットとの反応性が大きくなり、その反応生成物がメッキ液に溶解してメッキ劣化を引き起こすことによる。

【0012】[SiO₂] SiO₂の含有量を35～55重量%に限定したのは、SiO₂の含有量が35重量%未満になるとガラスフリットのメッキ液に対する安定性が低下してメッキ劣化を引き起こし、また、55重量%を越えるとガラスフリットの軟化温度が高くなりすぎて好ましくないことによる。

【0013】[B₂O₃] B₂O₃の含有量を15～30重量%に限定したのは、B₂O₃の含有量が15重量%未満

になるとガラスフリットがガラス化しにくくなるとともに、軟化温度を下げるのが困難になり、また、30重量%を越えるとガラスフリットのメッキ液に対する安定性が低下することによる。

【0014】〔アルカリ土類金属の酸化物〕アルカリ土類金属の酸化物の含有量を5～15重量%に限定したのは、アルカリ土類金属の酸化物の含有量が5重量%未満になるとガラスフリットの安定性が低下し、また、15重量%を越えるとガラスフリットの軟化温度が高くなりすぎて好ましくないことによる。

【0015】〔アルカリ金属の酸化物〕アルカリ金属の酸化物の含有量を5～10重量%に限定したのは、アルカリ金属の酸化物の含有量が5重量%未満になるとガラスフリットの作業温度が高くなり好ましくないからであり、また、10重量%を越えるとガラスフリットの耐水性が低下して好ましくないからである。

【0016】なお、本願発明の導電性ペーストにおいて、ガラスフリットは、導電粉末とガラスフリットの合計量（固形分）に対して3～10重量%の範囲で添加することが望ましい。これは、ガラスフリットの添加量がAg粉末とガラスフリットの合計量の3重量%未満になると電極とセラミックの接着強度が低下し、また、10重量%を越えるとメッキ付着性が低下するためである。

【0017】また、本願発明の導電性ペーストにおいては、セラミック電子部品素体との熱膨張係数を調整するために、5重量%程度までの割合でガラスフリットにA*

* Li_2O_3 を添加してもよい。

【0018】

【実施例】以下、本願発明の実施例を比較例とともに示して、その特徴とするところをさらに詳しく説明する。

【0019】〔実施例1〕この実施例においては、導電粉末としてAg粉末を用い、これに、有機ビヒクル（この実施例ではセルロース系樹脂をブチルカルビトールに溶解したもの）及び表1に示すような組成のホウケイ酸亜鉛系のガラスフリットを配合することにより導電性ペースト（本願第1の発明にかかる導電性ペースト）を調製した。

【0020】なお、この実施例においては、導電性ペースト中のAg粉末とガラスフリットの合計量（固形分）を76重量%とし、Ag粉末とガラスフリットの合計量に対するガラスフリットの割合を6重量%とした。

【0021】上記の導電性ペーストを用いて、積層セラミックコンデンサの外部電極（端子電極）を形成した後、770℃（ピーク）で10分間焼成した。それから、外部電極上にNiの電解メッキとSnの電解メッキを重ねて施した。

【0022】そして、得られた積層セラミックコンデンサについて、Q特性及び外部電極の引張り強度を測定するとともに、熱衝撃（ヒートサイクル）試験を行い、その特性を評価した。その結果を表1に示す。

【0023】

【表1】

試料 番号	ガラスフリット組成（重量%）						特性		
	ZnO	SiO ₂	B ₂ O ₃	CaO	Li ₂ O	Al ₂ O ₃	引張り強度（N）	Q	熱衝撃試験
1	10	55	25	5	5	-	69	16000	0/20
2	12	40	28	12	5	3	61	15000	1/20
3	5	45	25	12	10	3	65	15000	0/20
4	10	37	30	10	10	3	62	14500	1/20
*5	28	15	45	-	10	2	48	12500	4/20

【0024】なお、表1において、試料番号に*印を付したものは本願第1の発明の範囲外の試料（比較例）であり、その他は本願第1の発明の範囲内の試料（実施例）である。

【0025】熱衝撃試験は、-55～125℃のサイクルを200サイクル繰返した後の不良品数と良品数の比（不良品数/良品数）を示す。なお、不良品と良品とは、静電容量の大きさから判定した。

【0026】また、Qは、その値が大きいほど損失が小

さく、特性が良いことを示す。

【0027】表1より、本願第1の発明の実施例にかかる導電性ペーストを用いて形成した外部電極は、比較例（試料番号5）の導電性ペーストを用いて形成した外部電極と比較して、引張り強度が大きく、また、積層セラミックコンデンサのQ値も大きいことがわかる。

【0028】さらに、熱衝撃試験においても、本願第1の発明の実施例にかかる導電性ペーストを用いて外部電極を形成した積層セラミックコンデンサは、比較例の積

層セラミックコンデンサよりも不良品率が低いことが確認された。

【0029】なお、上記実施例では、アルカリ土類金属の酸化物としてCaOを用い、アルカリ金属の酸化物としてLi₂Oを用いた場合について説明したが、本願第1の発明の導電性ペーストにおいては、これに限らず、他のアルカリ土類金属の酸化物及びアルカリ金属の酸化物を用いることが可能である。

【0030】〔実施例2〕この実施例においては、導電*

*粉末としてAg粉末を用い、これに、有機ビヒクル（この実施例ではセルロース系樹脂をブチルカルビトールに溶解したもの）、及び表2に示すような組成のホウケイ酸亜鉛系ガラスフリットと表3に示すような組成のホウゲイ酸鉛系ガラスフリットとを、表4に示すような割合で配合して導電性ペースト（本願第2の発明にかかる導電性ペースト）を調製した。

【0031】

【表2】

フリット 番号	ホウケイ酸亜鉛系ガラスフリット組成（重量%）					
	ZnO	SiO ₂	B ₂ O ₃	CaO	Li ₂ O	Al ₂ O ₃
1	7	43	27	10	10	3
2	11	41	28	11	8	1
*3	30	12	46	-	9	3

【0032】

※20※【表3】

フリット 番号	ホウケイ酸鉛系ガラスフリット組成（重量%）					
	PbO	SiO ₂	B ₂ O ₃	CaO	Li ₂ O	Al ₂ O ₃
4	53	28	10	5	-	4

【0033】なお、表2において、フリット番号に*印を付したホウケイ酸亜鉛系ガラスフリットは本願第1の発明の導電性ペーストを構成するホウケイ酸亜鉛系ガラスフリットの組成範囲を外れた比較用のホウケイ酸亜鉛系ガラスフリットである。

【0034】なお、この実施例においては、導電性ペースト中のAg粉末と混合ガラスフリットの合計量（固形分）を76重量%とし、Ag粉末と混合ガラスフリットの合計量に対する混合ガラスフリットの割合を4重量%とした。

【0035】上記の導電性ペーストを用いて、積層セラ

ミックコンデンサの外部電極（端子電極）を形成した後、770℃（ピーク）で10分間焼成した。それから、外部電極上にNiの電解メッキとSnの電解メッキを重ねて施した。

【0036】そして、得られた積層セラミックコンデンサについて、外部電極の引張り強度及びたわみ強度を測定するとともに、熱衝撃（ヒートサイクル）試験を行い、その特性を評価した。その結果を表4に示す。

【0037】

【表4】

試料 番号	ガラスフリットの種類及び配合割合				特性		
	表2のガラスフ リットの種類	配合割合 (重量%)	表3のガラスフ リットの種類	配合割合 (重量%)	引張り強 度(N)	たわみ強 度(mm)	熱衝撃 試験
*6	3	100	-	-	45	2.8	5/20
*7	3	40	4	60	39	4.0	5/20
*8	-	-	4	100	26	5.6	3/20
9	1	40	4	60	51	5.2	0/20
10	2	40	4	60	47	5.0	1/20
11	2	60	4	40	52	4.9	0/20
12	2	100	-	-	52	4.0	1/20

【0038】なお、表4において、試料番号に*印を付したもの（試料番号6, 7, 8）は本願第2の発明の範囲外の試料（比較例）であり、その他は本願第2の発明の範囲内の試料（実施例）である。

【0039】なお、試料番号6, 7の比較例においては、ホウケイ酸亜鉛系ガラスフリットの組成が本願第1の発明の導電性ペーストを構成するホウケイ酸亜鉛系ガラスフリットの組成範囲から外れており、かつ、試料番号6においては、ホウケイ酸鉛系ガラスフリットが配合されていないガラスフリット（すなわち、ホウケイ酸亜鉛系ガラスフリットのみ）が用いられている。また、試料番号8の比較例においては、ホウケイ酸亜鉛系ガラスフリットが配合されていないガラスフリット（すなわち、ホウケイ酸鉛系ガラスフリットのみ）が用いられている。

【0040】表4より、本願第2の発明の導電性ペーストを用いて外部電極を形成した場合においても、本願第1の発明の導電性ペーストを用いた場合と同様の効果が得られること、及び優れたたわみ強度が得られることがわかる。

【0041】なお、上記の各実施例では、導電粉末としてAg粉末を用いた場合について説明したが、本願発明の導電性ペーストにおいては、導電粉末はAg粉末に限られるものではなく、例えばCu粉末などの他の金属粉末、あるいはAg-Pd粉末のような合金粉末などを導電粉末として用いることが可能である。

【0042】さらに、上記各実施例では、本願発明の導電性ペーストを用いて積層セラミックコンデンサの外部電極を形成した場合について説明したが、本願発明の導電性ペーストは、積層セラミックコンデンサの外部電極のみではなく、セラミック半導体デバイスや正特性サーミスタ装置などの種々のセラミック電子部品の外部電極

を形成する場合に使用することが可能である。

【0043】本願発明は、さらにその他の点においても上記実施例に限定されるものではなく、有機ビヒクルの種類、あるいは各構成成分（導電粉末、ガラスフリット及び有機ビヒクル）の配合割合などに関して、発明の要旨の範囲内において、種々の応用、変形を加えることが可能である。

【0044】

【発明の効果】上述のように、本願第1の発明の導電性ペーストは、ガラスフリットとして、ZnO: 3~13重量%, SiO₂: 35~55重量%, B₂O₃: 15~30重量%, アルカリ土類金属の酸化物: 5~15重量%, アルカリ金属の酸化物: 5~10重量%を含有するガラスフリットを用いているため、メッキ工程における外部電極のメッキ液への溶解を防止し、外部電極及び外部電極を形成したセラミック電子部品の特性の劣化を防止することができる。

【0045】また、ガラスフリット中のSiO₂量を増やしたことにより、メッキ液（酸性溶液）に対するガラスフリットの安定性が増大するため、外部電極の膜厚を小さくすることが可能になり、コストを低減することができる。

【0046】さらに、ガラスフリット中のSiO₂量を増やしたことにより、ガラスフリットの軟化温度が上昇するため、外部電極（導電性ペースト）の焼成時に外部電極の焼結収縮によるセラミック電子部品の締め付けが緩和され、セラミック電子部品の耐熱衝撃性が向上する。

【0047】また、本願第2の発明の導電性ペーストは、本願第1の発明の導電性ペーストにおいて用いられているホウケイ酸亜鉛系ガラスフリット20~80重量%と、ホウケイ酸鉛系ガラスフリットを20~80重量

%とを配合してなる混合ガラスフリットを用いており、これを用いて外部電極を形成した場合には、本願第1の発明の導電性ペーストを用いた場合と同様の効果を得る

ことができるとともに、優れたたわみ強度を実現することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 虫本 修二
京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式
会社村田製作所内